

AU

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-209024

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl.

C09C 1/62

C09C 3/00

(21)Application number : 07-269819

(71)Applicant : BASF AG

(22)Date of filing : 18.10.1995

(72)Inventor : SCHMID RAIMUND  
MRONGA NORBERT DR

(30)Priority

Priority number : 94 4437753 Priority date : 21.10.1994 Priority country : DE

(54) LUSTER PIGMENT BASED ON MULTIPLE COATED PLATELET-LIKE METALLIC SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide luster pigments based on multiple coated platelet-like metallic substrates having a suitable color and advantageous coating properties as well and useful in coloring printing inks and plastic, glass and ceramic products.

SOLUTION: Desired luster pigments comprise at least one layer packet comprising (A) a colorless coating layer having a refractive index of 1.8 or less composed of a silicon oxide (hydrated) or the like; (B) a selectively absorbing coating layer having a refractive index of 2.0 or more composed of iron oxide, titanium (di)oxide, vanadium pentoxide or the like; and, if desired, additionally (C) an outer colorless selectively absorbing coating layer composed of a silicon oxide (hydrate) different from the one present in layer (B) underneath.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.05.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

USPS EXPRESS MAIL

EV 511 024 032 US

SEPTEMBER 30 2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-209024

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 C	1/62	P B L		
	3/00	P B P		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-269819	(71) 出願人	580001212 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー フェン カールーボッシューストラーセ 38
(22) 出願日	平成7年(1995)10月18日	(72) 発明者	ライムント シュミット ドイツ連邦共和国 ノイシュタット イム ファルケンホルスト 1
(31) 優先権主張番号	P 4 4 3 7 7 5 3 . 3	(72) 発明者	ノルベルト ムロンガ ドイツ連邦共和国 ドセンハイム リング シュトラーセ 2
(32) 優先日	1994年10月21日	(74) 代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

(54) 【発明の名称】 多層被覆した薄板状の金属基体をベースとする光沢顔料

(57) 【要約】

【課題】 好ましい色彩および有利な被覆特性を備えた光沢顔料を提供する。

【解決手段】 上記光沢顔料は、(A) 1.8以下の屈折率 $n$ を有する無色の被覆層および(B) 2.0以上の屈折率 $n$ を有する選択的に吸収する被覆層、および所望により更に(C) 外側の、無色のまたは選択的に吸収する、下に存在する層(B)と異なる被覆層からなる、少なくとも1つの層組を有する、多層被覆した薄板状の金属基体をベースとする光沢顔料である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 1.8以下の屈折率 $n$ を有する無色の被覆層および(B) 2.0以上の屈折率 $n$ を有する選択的に吸収する被覆層、および所望により更に(C) 外側の、無色のまたは選択的に吸収する、下に存在する層(B)と異なる被覆層からなる、少なくとも1つの層組を有することを特徴とする、多層被覆した薄板状の金属基体をベースとする光沢顔料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、(A) 1.8以下の屈折率 $n$ を有する無色の被覆層および(B) 2.0以上の屈折率 $n$ を有する選択的に吸収する被覆層、および所望により更に(C) 外側の、無色のまたは選択的に吸収する、下に存在する層(B)と異なる被覆層からなる、少なくとも1つの層組(layer packet)を有する多層被覆した薄板状の金属基体をベースとする新規の光沢顔料に関する。

【0002】 本発明は更に、前記顔料の製造および塗料、インキ、たとえば印刷インキ、プラスチック、ガラス、セラミック製品および装飾化粧品調製物を着色するためのその使用に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 光沢効果顔料は産業の多くの分野に、たとえば自動車塗装、装飾塗装、プラスチック顔料着色、ペイント、印刷インキ、特に有価証券用印刷インキおよび化粧品に使用される。

【0004】 その光学的効果は、主にシート状の、互いに平行に配向された金属または屈折率の大きい顔料粒子における光の方向づけられた反射に基づく。顔料薄板の組成により、干渉、反射および吸収現象が角度に依存した色および輝度の効果を生じる。

【0005】 その複写不可能の光学的効果により、これらの顔料は、偽造のおそれのない有価証券、たとえば紙幣、小切手、キャッシュカード、クレジットカード、印紙、切手、乗車券および航空券、テレホンカード、くじ券、商品券、定期券および身分証明書の製造においてますます重要になっている。

【0006】 光沢効果顔料を用いて製造したマークおよびこのマークがないことまたはたとえばカラーコピーでのその改造(カラーフロップおよび光沢効果の消失)は裸眼により安全に識別可能であり、従ってオリジナルをコピーと容易に区別できる。

【0007】 高い隠蔽力を有する金属基体光沢顔料は特に自動車塗装に特に有利である。

【0008】 現在のところ以下の金属光沢顔料が知られている。

【0009】 欧州特許公開第33457号明細書には、光沢角度で金色から赤色の有利な色合いを有する酸化鉄を被覆したアルミニウム顔料が記載されている。しかし

ながらこれらの顔料は、高い屈折率の金属酸化物、特に還元した、青色の酸化チタンまたは無色の二酸化チタンおよび酸化クロムまたは酸化鉄、または鉄(III)イオンまたはコバルト(II)イオンを含有する酸化ジルコニウム層を被覆した欧州特許公開第338428号明細書または米国特許第5261955号明細書から公知のアルミニウム顔料と同様に、鋭角の視角でそれぞれ多くの場合に強い吸収色から無色への変化を示す。

【0010】 専ら無色の高い屈折率の金属酸化物、たとえば二酸化チタンまたは二酸化ジルコニウムを被覆したまたはその他の低い屈折率の二酸化珪素および高い屈折率の二酸化チタンを多層に被覆したアルミニウム顔料も存在し、これは強い金属光沢のほかに柔らかな干渉色のみを有する(欧州特許公開第338428号明細書、米国特許第5213618号明細書、特開平6-93206/1994号公報)。

【0011】 欧州特許公開第571836号明細書およびドイツ特許出願番号P4405492.0に記載されるように、金属酸化物被覆層(特に高い屈折率の二酸化チタンおよび低い屈折率の二酸化珪素)を金属被覆層と組み合わせる場合に特に有利なゴニオクロマティックな(すなわち二色調の)顔料が得られる。類似の層列を有する光沢顔料は米国特許第5135812号明細書および米国特許第3438796号明細書から公知である。その製造方法により、この顔料の中心の金属層は外側層によりすべての面で完全には包囲されていない。

【0012】 しかしながら、この色彩的に有利な顔料は、特に自動車塗装において外側の金属被覆層により堅牢度の問題を生じることがある。更にこの顔料は所望のカラーフロップを常に生じるとはかぎらない。

## 【0013】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、好ましい色彩および有利な被覆特性と両立する強い光沢顔料を提供することである。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】 前記課題は冒頭に記載の光沢顔料により解決される。

【0015】 更に、金属基体粒子に酸素および/または水蒸気の下で揮発性の金属化合物の気相分解によりまたは湿式化学的に有機金属化合物の加水分解により順次個々の層を被覆することを特徴とする光沢顔料の製造方法が見出された。

【0016】 最後に本発明は、ペイント、インキ、たとえば印刷インキ、プラスチック、ガラス、セラミック製品および装飾化粧品調製物を着色するための光沢顔料の使用を提供する。

【0017】 本発明による金属光沢顔料は、無色の低い屈折率の被覆層(A)およびこれと組み合わせた選択的に吸収する(すなわち有色の、ただし黒でない)高い屈折率の被覆層(B)および所望により、低い屈折率また

は高い屈折率を有してもよく、ただし下にある層 (B) と異なる付加的な外側の無色のまたは選択的に吸収する被覆層 (C) からなり、複数の同じかまたは異なる組合せ (A) + (B) を含有してもよいが、有利には1つの層組 (A) + (B) のみが存在する。

【0018】被覆層 (A) は1.8以下、有利には1.6以下の屈折率  $n$  を有し、一方被覆層 (B) は2.0以上、有利には2.4以上の屈折率  $n$  を有する。

【0019】特に有利な組合せ (A) + (B) は一般に0.4以上、特に0.8以上の屈折率の差を有する。

【0020】前記被覆層 (A) および (B) のための適当な物質は、耐久力のある塗膜の形で基体粒子に被覆することができ、かつ所望の光学的特性を有するすべての物質である。もちろん (特に被覆層 (B) に関して) 被覆堅牢度の要求を満足する物質が特に適している。

【0021】層物質 (A) および (B) の有利な例は、無色の、低い屈折率を有する金属酸化物 (A) または選択的に吸収する、高い屈折率を有する金属酸化物 (B) である。

【0022】被覆層 (A) のための適当な物質の個々の例は、酸化珪素、酸化珪素水和物、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物およびこれらの混合物であり、酸化珪素 (水和物) が有利である。

【0023】被覆層 (A) のための適当なほかの物質には、たとえばフッ化マグネシウムおよび磷酸アルミニウムが該当する。

【0024】被覆層 (B) のための適当な高い屈折率の酸化物は、有利には本来選択的に吸収性の、特に酸化鉄 (III) ( $\alpha$ -および  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、赤) またはそのほか酸化クロム (III) (緑)、酸化チタン (II) (青、 $\text{TiO}_2$  をアンモニアで還元することによる一般的な製造により一般にオキシ窒化チタンおよび窒化チタンとの混合物として存在する) および五酸化バナジウム (オレンジ) およびこれらの混合物であるが、無色の高い屈折率の酸化物、たとえば二酸化チタンおよび/または酸化ジルコニウムを使用することも可能であり、これらは選択的に吸収する着色剤で“着色する”。

【0025】この“着色”は、着色剤を金属酸化物層に混入するかまたは金属酸化物層に選択的に吸収する金属カチオンをドーピングするかまたは金属酸化物層を着色剤を含有する被膜で被覆することにより行うことができる。

【0026】適当な着色剤には、たとえば無機および有機顔料、バット染料、更に安定のポリマー塗膜に混入可能な有機染料が含まれる。

【0027】所望により、“着色した”被覆層 (B) は更に層 (C) により安定化されていてもよい。

【0028】適当な着色剤の具体的な例には、酸化鉄、バナジン酸ビスマス、有色の尖晶石、ニッケルチタンエローおよび鉄のシアノ錯体 (ブルッシュンブルー)、モノアゾ顔料 (たとえばアセト酢酸アリール化合物誘導体ま

または  $\beta$ -ナフトール誘導体から誘導される生成物)、レーキ化したモノアゾ染料、たとえばレーキ化した  $\beta$ -ヒドロキシナフトエ酸染料、ジスアゾ顔料、縮合したジスアゾ顔料、イソインドリン誘導体、ナフトリンまたはペリレンテトラカルボン酸の誘導体、アントラキノン顔料、チオインジゴ誘導体、アゾメチン誘導体、キナクリドン、ジオキサジン、ジケトピロロピロール、ピラゾロキナゾロン、フタロシアニン顔料およびレーキ化した塩基染料、たとえばレーキ化したトリアリールメタン染料が該当する。

【0029】金属酸化物層 (B) への顔料の混入は、金属の無機塩またはアルコキシドを水溶液または、たとえばアルコール溶液中で加水分解し、これを基体粒子に顔料といっしょに沈殿することにより簡単に達成することができる。

【0030】金属酸化物層 (B) への着色した金属カチオンのドーピングは、酸化物沈殿中にいっしょに蒸留することにより同様の方法で達成することができる。

【0031】適当な着色剤を含有する被覆層は、たとえば溶解した染料の存在下でモノマーの共重合により被覆するかまたは顔料を吸着した着色ポリマー塗膜または溶解したロイコ形の酸化により基体粒子に沈殿したバット染料塗膜であってもよい。

【0032】前記方法は文献に頻繁に記載されており、従って当業者により簡単に実施される。

【0033】本発明による光沢顔料は更にカバー層として被覆層 (C) を含有することができ、これはたとえば  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  層 (B) を保護するためにまたは分散性を改良するために使用することができる。

【0034】前記被覆層 (C) のためには無色のまたは選択的に吸収する金属酸化物が適当であり、顔料の色彩性 (すなわち色) が更に変性されるかどうかに関係する。該酸化物は低い屈折率であっても高い屈折率であってもよい。例としては、酸化珪素、酸化珪素水和物、酸化アルミニウム、酸化アルミニウム水和物、酸化錫、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化鉄 (III) および酸化クロム (III) が挙げられる。酸化珪素 (水和物) が有利である。

【0035】本発明による光沢顔料において、個々の被覆層は一般に以下の厚さを有する。

【0036】(A) 10~800 nm、有利には50~600 nm、(B) 1~500 nm、有利には10~150 nm、(C) 1~200 nm、有利には10~150 nm。

【0037】複数 (たとえば2、3または4個) の層組 (A) + (B) が存在する場合は、被覆層 (A) は有利には厚さ10~200 nmであり、被覆層 (B) は有利には厚さ10~50 nmである。

【0038】本発明による光沢顔料のために適当な金属基体には金属効果顔料に関して周知の薄板の形のすべて

の金属および合金が該当する。銅、銅およびその合金、たとえば黄銅およびブロンズのほかの例には、特にアルミニウムおよびその合金、たとえばアルミニウムブロンズが該当する。

【0039】アルミニウムホイルを打ち抜くことによりまたは広く使用される微粒化および粉碎技術により簡単な方法で製造可能なアルミニウム薄片が有利である。

【0040】適当なアルミニウム顔料は、たとえばホール法によりホワイトスピリット中で湿式粉碎することにより製造する。出発物質は、ホワイトスピリット中でおよび滑剤の存在下で薄板状の粒子にボールミル粉碎し、引き続き細かくした、微粒化した不規則のアルミニウムグリットである。

【0041】市販の製品を使用することができる。しかしながらアルミニウム粒子の表面は実質的に脂肪またはほかの被覆媒体を含むべきでない。これらの物質はある程度まで溶剤処理によりまたは好ましくはドイツ特許出願公開第4223384号明細書に記載のように酸化処理により除去することができる。

【0042】更に金属基体粒子は、不動態化処理されていてもよく、すなわちたとえばドイツ特許出願番号P4236332、2およびP4414079、7から公知の、特に耐水性を付与する被膜が形成されてもよい。

【0043】金属基体粒子は所望により金属酸化物、たとえば酸化鉄または酸化チタンで被覆されていてもよく、従って吸収を有するまたは吸収を有しない干渉効果によりすでに(弱い)固有色を有する。しかしながらこの金属酸化物層は基体粒子がその“金属の色彩”を保持するために厚すぎではない。

【0044】最後に鉄、コバルト、ニッケルまたは $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 塗膜を有する磁化可能なアルミニウム薄板を使用することも可能である(ドイツ特許出願番号P4313541、2およびP4340141、4)。

【0045】基体粒子の大きさはそれ自体重要でなく、それぞれの使用に適合することができる。一般に粒子は平均最大直径約1~200 $\mu\text{m}$ 、特に約5~100 $\mu\text{m}$ および厚さ約0.1~5 $\mu\text{m}$ 、特に約0.5 $\mu\text{m}$ を有する。その比表面積(BET)は一般に0.1~5 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内である。

【0046】全体として本発明による光沢顔料は有利な被覆特性(特に良好な堅牢特性)を特に有利な色彩特性と結合する。より有利には前記顔料は金属層(B)を含有する同様の光沢顔料では得られないカラーフロップを示す。

【0047】たとえば、反射した光で赤味がかった金色の干渉色を有するアルミニウム/ $\text{SiO}_2$ /モリブデン層をこの順序で有する顔料は、鋭角の視角で緑がかった金色の干渉色を示す。対照的に、モリブデンの代りに $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を被覆した匹敵する顔料は赤味がかった金色から濃い赤へのカラーフロップを示す。

【0048】従って、酸化鉄を有する被覆層(B)は赤い色調範囲の光沢顔料を生じ、薄い酸化鉄層の場合は赤味がかった金色から緑がかった金色への変化を示し、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層の厚さを増加するとこの色変化は赤味がかったオレンジから濃い赤に変化する。従って、 $\text{SiO}_2$ および/または $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層の厚さを変動することにより、視角に依存して緑がかった金色、天然の金色または赤みがかった金色へフロップする、赤い色調を有する完全な薄板を得ることができる。

10 【0049】相当して酸化クロムを有する被覆層(B)は青または緑がかった金色または赤にさえもフロップする多様な緑を生じる光沢顔料を生じる。

【0050】青い被覆層(B)( $\text{MoO}_x$ ,  $\text{WO}_x$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ )はバイオレットまたは青い色調範囲のカラーフロップを有する光沢顔料を生じる。

【0051】本発明による光沢顔料を製造する新規方法において、個々の層を適当な揮発性の金属化合物の気相分解(化学的真空蒸着、CVD)によりまたは特に有機金属化合物の湿式化学的加水分解により被覆する。

20 【0052】もちろん個々の層を製造するために2つの方法を任意の好ましいやり方で組み合わせることができる。

【0053】金属酸化物層(A)は同様に湿式化学法およびCVD法を使用して製造可能であるが、一般にCVD法が有利である、それというのも有利な金属酸化物層(B)が同様に特に有利に気相から析出できるからである。その場合は(A)を被覆した顔料の介在する単離および乾燥は必要でない。

30 【0054】ドイツ特許出願番号P4405492、0に記載された湿式化学法においては、有機基が酸素原子を介して金属と結合している有機珪素および/またはアルミニウム化合物を基体粒子の存在下でおよび金属化合物が溶解する有機溶剤の存在下で加水分解する。

【0055】このために多種の有機溶剤を使用することができる。イソプロパノールが有利である。

【0056】金属の出発化合物の有利な例はアセチルアセトネートおよび特にアルコキシド、特に $\text{C}_1$ ~ $\text{C}_4$ -アルコキシド、たとえばアルミニウムトリイソプロポキシドおよびテトラエトキシシランである。

40 【0057】加水分解は有利には触媒として塩基または酸の存在下で実施する。たとえばアルカリ金属水酸化物溶液、たとえば水酸化ナトリウム溶液および特にアンモニア水溶液がこの目的のために適当である。適当な酸触媒にはたとえば磷酸および有機酸、たとえば酢酸および蓚酸が該当する。

【0058】水は少なくとも加水分解のために化学量論的に必要な量で存在しなければならないが、有利には2~100倍、特に5~20倍の量で存在する。

50 【0059】使用される水の量に対して、濃度25重量%アンモニア水溶液を一般に3~40容量%、有利には

5〜30容量%添加する。

【0060】温度制御に関しては、反応混合物を還流温度に10〜48時間かけて徐々に加熱するのが有利である。溶剤としてイソプロパノールを使用する場合は、混合物を有利にはたとえば最初に40℃で4〜20時間、更に60℃で4〜20時間、最後に80℃で2〜8時間攪拌する。

【0061】工業的に本発明による製造工程(a)は有利には以下のように実施する。

【0062】基体粒子、有機溶剤、水および触媒(酸または有利には塩基、特にたとえばアンモニア水溶液)を最初に装入し、加水分解すべき金属化合物を純粋にまたは溶かして、たとえば有機溶剤中の濃度30〜70容量%、有利には40〜60容量%溶液の形で添加する。金属化合物を1つの工程で添加する場合は、引き続き懸濁液を前記のように攪拌しながら加熱する。しかしながら、高めた温度で連続的に金属化合物を供給することができ、この場合に水およびアンモニアは最初の装入物に含まれていてもよく、または同様に連続的に供給することができる。被覆が完了すると反応混合物を室温に冷却する。

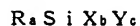
【0063】被覆工程中に凝結を回避するために、懸濁液に強い機械的な圧力をかける、たとえば圧送、強力に攪拌または超音波作用することができる。

【0064】所望により被覆工程を1回以上繰り返すことができる。母液が乳白色の外観を有する場合は、取り替えてからほかの被覆工程を実施することが有利である。

【0065】層(A)を被覆した基体粒子は、濾過し、有機溶剤、有利には溶剤として使用されるアルコールで洗浄し、引き続き乾燥する(一般に20〜200℃で2〜24時間)ことにより簡単な方法で単離することができる。

【0066】ドイツ特許出願番号P4437752.2に記載されたCVD法においては、少なくとも1個のアルカノイル基を含有するシランを気相中で水蒸気および場合により酸素を用いて運動する基体粒子の存在下で分解する。

【0067】この目的のために適当なシランは、特に式:



に一致し、上記式中、Rはアルキル基、有利にはC<sub>1</sub>〜C<sub>10</sub>-アルキル基、特に有利にはC<sub>1</sub>〜C<sub>6</sub>-アルキル基を表し、該基は塩素原子により置換されてもよく、モノ不飽和または多不飽和であってもよく、その炭素鎖は1個以上のイミノ基またはエーテル官能基中の酸素原子により中断されてもよく、またはC<sub>1</sub>〜C<sub>2</sub>-アルキル置換されてもよいフェニル基、または水素原子を表し、Xはアルコキシ基、有利にはC<sub>1</sub>〜C<sub>6</sub>-アルコキシ基、特に有利にはC<sub>4</sub>-アルコキシ基、特にt-ブトキシ基を表

し、Yはアルカノイルオキシ基、有利にはC<sub>2</sub>〜C<sub>3</sub>-アルカノイルオキシ基、特に有利にはアセトキシ基を表し、aは0〜3、有利には0〜2、特に有利には0であり、bは0〜3、有利には1〜3、特に有利には2であり、cは1〜4、有利には1〜3、特に有利には2であり、合計a+b+c=4であり、aが1より大きい場合の基R、bが1より大きい場合の基Xおよびcが1より大きい場合の基Yはそれぞれ同じかまたは異なっているもよい。

【0068】600℃以下の温度、技術的理由のためには300℃以下の温度で単純な蒸発を保証する十分に高い蒸気圧を有し、水蒸気および/または空気で簡単に分解することができ、かつ酸化物として析出可能であるシランが特に適している。もちろん種々のシランの混合物を使用することも可能である。

【0069】有利なシランの個々の例は以下のものである。

【0070】テトラアセトキシシラン、メトキシ-、エトキシ-、プロポキシ-、イソプロポキシ-、ブトキシ-、イソブトキシ-、s-ブトキシ-およびt-ブトキシ-トリアセトキシシラン、ジメトキシ-、ジエトキシ-、ジプロポキシ-、ジイソプロポキシ-、ジブトキシ-、ジイソブトキシ-、ジ-s-ブトキシおよびジ-t-ブトキシ-ジアセトキシシランおよびトリメトキシ-、トリエトキシ-、トリプロポキシ-、トリイソプロポキシ-、トリブトキシ-、トリイソブトキシ-、トリ-s-ブトキシおよびトリ-t-ブトキシ-アセトキシシランおよび種々のアルコキシ基を有するシラン、たとえばメトキシエトキシジアセトキシシラン。

【0071】ジ-t-ブトキシジアセトキシシランがきわめて有利である。

【0072】CVD法を実施するために、一般にCVD法の場合として、たとえば欧州特許公開第45851号明細書に記載されるように流動床反応器を使用することが有利である。基体粒子を反応器内で不活性ガス、たとえば窒素を流動させて所望の反応温度(一般に100〜600℃、有利には150〜300℃)に加熱し、引き続きシランおよび水蒸気(および場合により酸素)を不活性の担体ガス流(有利には流動ガスの部分流)を用いて前方の蒸発容器から分離ノズルを介して導入する。

【0073】フィルム形で基体粒子を完全に包囲する均一な酸化珪素層を得るために、シラン濃度は反応器内のガスの全部の量に対して5容量%以下、有利には2容量%以下に有利に維持する。

【0074】分解に必要な水蒸気の量はシランの濃度に依存し、少なくとも加水分解に必要な化学量論的に相当しなければならないが、この量の10〜100倍の量が有利である。

【0075】シランがアルキルまたはフェニル置換基Rを含有する場合は、析出した酸化珪素層が水蒸気を単独

で使用する場合に一般に形成される炭素残渣を有しないかぎり分解中に酸素が存在することが好ましい。

【0076】金属酸化物層(B)は析出した層の高い品質のために、特にCVD法により有利に被覆するが、被覆層(B)として“着色した”二酸化チタンまたは二酸化ジルコニウム層を使用すべき場合は、“着色法”に依存して、より有利には湿式化学法を適用することができる(たとえば欧州特許公開第328906号明細書)。

【0077】鉄ペンタカルボニルおよびクロムヘキサカルボニルの酸化分解によりまたはチタンテトライソプロポキシドまたは四塩化チタンの加水分解により $\alpha$ -酸化鉄(III)、酸化クロム(III)、二酸化チタンおよび酸化チタン(III)(オキシ塩化チタンおよび塩化チタンとの混合物で)を析出し、引き続きアンモニアで還元するCVD法は周知である(欧州特許公開第33457号明細書、欧州特許公開第338428号明細書)。

【0078】湿式化学的に、鉄(III)塩、たとえば塩化鉄(III)および硫酸鉄(III)または塩化クロム(III)を加水分解し、引き続き得られた水酸化物を含有する層を熱処理により酸化物層に転化することにより $\alpha$ -酸化鉄および酸化クロム層を被覆することができる。同様にして、四塩化チタンを加水分解し、引き続き得られた二酸化チタンを気体のアンモニアで還元することにより酸化チタン(III)被覆層が得られる。

【0079】 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層を用いた被覆は先願のドイツ特許出願番号P4340141、4に記載の2つのCVD変法により行うことができる。鉄ペンタカルボニルを少なくとも化学量論的に必要な量の、有利には10~100倍の量の水蒸気存在下で180~250℃で分解して磁鉄鉱、水素および一酸化炭素を形成し、析出した磁鉄鉱被膜を引き続き200~350℃で空気中で酸化して $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を形成することができるかまたは鉄ペンタカルボニルをまず酸化分解により $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として析出してこれを引き続き水素を含有するガスを用いて200~400℃で還元して鉄(II)含有生成物を形成し、引き続き酸化して前記の $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を形成することができる。

【0080】酸化バナジウム(V)層は最後に水蒸気を用いたオキシ塩化バナジウムの気相分解により析出することができる。

【0081】外側の金属酸化物層(C)を所望の場合は、層(A)および(B)に関して前記のように被覆することができる。

【0082】本発明の製造方法は、簡単な方法で大量に多層被覆した光沢顔料を再現可能に製造することを可能にする。得られた顔料粒子は完全に包囲されており、高品質の個々の被膜(均一の、フィルム状)を有する。

【0083】本発明による光沢顔料は有利に多くの目的に、たとえばプラスチック、ガラス、セラミック製品、

装飾化粧品調製物および特に塗料およびインキ、たとえば印刷インキ、特に有価証券用印刷インキの着色に適している。すべての一般的な印刷法、たとえばスクリーン印刷、彫刻凹版印刷、金粉印刷、フレキソグラフ印刷およびオフセット印刷が可能である。

【0084】本発明による顔料は、これらの目的のために有利には透明なおよび隠蔽する白色、有色および黒色顔料および金属酸化物を被覆した雲母および金属顔料をベースとする市販の光沢顔料および薄板状の酸化鉄の混合物の形で使用可能である。

【0085】

【実施例】

例

本発明による光沢顔料の製造

例1

a) 還流凝縮器および攪拌器を装備した丸底フラスコ中で、アルミニウム粉末(平均粒子直径60 $\mu\text{m}$ 、BET表面積1.5 $\text{m}^2/\text{g}$ )200gをイソプロパノール1.5l中で泥状化した。水600mlおよび濃度25重量%アンモニア水溶液40mlの添加に続いて懸濁液を激しく攪拌しながら60℃に加熱した。同時にイソプロパノール610mlおよびテトラエトキシシラン610gの混合物の計量した添加を開始した(供給速度毎時130ml)。計量した添加の終了後(約10時間後)、反応混合物を55℃で更に14時間攪拌した。

【0086】懸濁液を冷却した後で生成物を母液から濾過し、イソプロパノールで洗浄し、かつ80℃で乾燥した。

【0087】被覆したアルミニウム粉末はSiO<sub>2</sub>含量42.7重量%を有し、わずかに緑がかった色合いを示した。

【0088】b) 引き続き $\alpha$ -酸化鉄(III)を被覆するために、乾燥した生成物160gを流動床反応器(欧州特許公開第571836号明細書)中で全部で毎時900lの窒素を流動しながら200℃に加熱した。毎時300lの窒素を室温に維持した貯蔵容器から通過させ、鉄ペンタカルボニル116gを8時間かけて分解のための反応器に搬送し、同時に別のノズルを介して空気毎時200lを導入して $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および一酸化炭素または二酸化炭素に分解した。

【0089】得られた顔料は鉄含量12.4重量%を有し、ワニスに適用し、実質的に変化しない強い金属光沢および強い青みがかった赤い干渉色を示し、鋭角の視角で金の色合いにフロップした。

【0090】 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 87gを添加後取り出した顔料サンプルは、鉄含量9.2重量%を有し、淡い赤から緑がかった金色へのカラーフロップを示した。

【0091】例2

a) 例1a)の方法により、イソプロパノール550mlおよびテトラエトキシシラン550gの混合物を使用

して同じアルミニウム粉末に $\text{SiO}_2$ を被覆した。

【0092】被覆したアルミニウム粉末は $\text{SiO}_2$ 含量39.6重量%を有し、わずかに青みがかった色合いを示した。

【0093】b)引き続き例1b)を繰り返した、ただし乾燥した生成物210gを使用して、190℃で全部で毎時1000lの窒素を流動させて、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 175gを(窒素流毎時400l)12時間かけて供給して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を被覆した。

【0094】得られた顔料は鉄含量14.9重量%を有し、ワニスに適用し、濃い金色の干渉色と結び付いた強い金属光沢を示し、鋭角の視角で濃い赤にフロップした。

【0095】 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 145gを供給後取り出した顔料サンプルは、鉄含量12.3重量%を有し、赤みがかった金色からくすんだ金色へのカラーフロップを示した。

【0096】例3

a)例1a)の方法により、イソプロパノール690mlおよびテトラエトキシシラン690gの混合物を使用して同じアルミニウム粉末に $\text{SiO}_2$ を被覆した。

【0097】被覆したアルミニウム粉末は $\text{SiO}_2$ 含量52.4重量%を有し、赤みがかったかすかな光を示した。

【0098】b)引き続き、例2b)を繰り返して、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 87gを使用して乾燥した生成物200gに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を5時間かけて被覆した。

【0099】得られた顔料は鉄含量11.3重量%を有し、ワニスに適用し、濃い金色の干渉色と結び付いた強い金属光沢を示し、鋭角の視角で薄い赤にフロップした。

【0100】 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 43.5gを供給後取り出した顔料サンプルは、鉄含量5.6重量%を有し、薄い金色から赤へのカラーフロップを示した。

【0101】例4

a)例1b)と同じ構造であるが、ただし大きく設計した(直径16cm、高さ100cm)流動床反応器中で、アルミニウム粉末500g(平均粒子直径60μm、比表面積1.5m<sup>2</sup>/g)を全部で毎時1420lの窒素を流動させて200℃に加熱した。温度を50℃

に制御して流動ガスの一部(毎時400l)が水貯蔵容器を通過した。アルミニウム粉末を脱脂するために空気140lをほかのノズルを介して1時間かけて供給した。

【0102】160℃に加熱したほかの蒸発貯蔵容器から、ほかの流動ガス毎時400lを使用してジートートキシジアセトキシシラン全部で775mlを25mlずつに分けて20.5時間かけて分解のための反応器に搬送し、ここでアルミニウムに析出した $\text{SiO}_2$ 、t-ブタノールおよび酢酸に分解した。

【0103】顔料サンプルは $\text{SiO}_2$ 含量25.0重量%を有し、実質的に変化しない金属の外観を示した。

【0104】b)引き続き $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を被覆するために、流動床温度を190℃に調整し、シラン貯蔵容器を室温に維持した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 貯蔵容器と交換した。流動ガスとして全部で毎時1600lの窒素を使用して、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 130gを毎時400lの窒素流を用いて8時間かけて酸化分解のための反応器に搬送し、ここで毎時300lの空気を水貯蔵容器を介して導入した。

【0105】得られた顔料は鉄含量5.0重量%を有し、ワニスに適用し、濃い赤みがかった金色の干渉色と結び付いた強い金属光沢を示し、鋭角の視角で緑がかった金色の色合いにフロップした。

【0106】例5

a)例1a)の方法により、イソプロパノール730mlおよびテトラエトキシシラン730gの混合物を使用して同じアルミニウム粉末に $\text{SiO}_2$ を被覆した。

【0107】被覆したアルミニウム粉末は $\text{SiO}_2$ 含量49.0重量%を有し、緑がかったかすかな光を示した。

【0108】b)引き続き、例1b)の流動床反応器中で220℃で全部で1000lの窒素を流動させて、貯蔵容器から温度を70℃に制御してクロムヘキサカルボニル50.6gを添加し(窒素毎時400l)、同時に空気毎時200lを導入することにより20時間かけて乾燥した生成物250gに酸化クロム(III)を被覆した。

【0109】得られた顔料はクロム含量4.3重量%を有し、ワニスに適用し、濃い緑色の干渉色と結び付いた強い金属光沢を示し、鋭角の視角で赤にフロップした。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**